

文章编号: 0253-4339(2024) 02-0022-08
doi: 10.3969/j.issn.0253-4339.2024.02.022

欧盟 PFAS 限制提案解读及其对制冷空调行业影响与应对

安青松¹ 侯佳鑫¹ 史琳² 戴晓业²

(1 天津大学机械工程学院 天津 300350; 2 清华大学能源与动力工程系 北京 100084)

摘 要 在《〈关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书〉基加利修正案》的履约和“双碳”目标的双重驱动下,制冷剂替代是制冷空调领域最为关注的热点之一。采用热物性相近的低 GWP 的 HFOs 制冷剂和天然制冷剂作为替代品,实现 HFCs 的削减被认为是较为合适的替代技术路线;但随着 2023 年 2 月欧盟出台的 PFAS 限制提案,引发了对 HFOs 制冷剂替代前景的担忧,这可能影响全球制冷剂替代发展。因此,首先对 PFAS 物质进行了介绍,分析了含氟制冷剂与 PFASs 的关系,并对 PFAS 法案的形成脉络和关键内容进行了解读,总结了不同领域对此的观点,希望对未来制冷剂替代方案的制定提供一定思辨意义和参考价值。

关键词 制冷剂替代; 欧盟 PFAS 法案; PFASs; HFOs; 基加利修正案

中图分类号: TB61⁺2; TB64

文献标识码: A

Interpretation of the EU PFAS Restriction Proposal and Its Impact on R&AC Industry

An Qingsong¹ Hou Jiaxin¹ Shi Lin² Dai Xiaoye²

(1. School of Mechanical Engineering, Tianjin University, Tianjin, 300350, China; 2. Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing, 100084, China)

Abstract Driven by the compliance of the Kigali Amendment to the Montreal Protocol on substances that deplete the Ozone Layer and the "carbon peak and carbon neutrality" strategy, refrigerant substitution has become one of the most important hot spots in the R&AC (refrigeration and air conditioning) field. Using low-GWP HFO refrigerants, which have similar thermal properties to natural refrigerants, as alternatives to achieve phase-down of HFCs, represents an appropriate replacement technology. However, with the announcement of the EU's PFAS restriction proposal in February 2023, some concerns regarding the future of HFOs have emerged, which could affect global refrigerant substitution development. Therefore, this study introduces PFASs and analyzes their relationship with fluorinated refrigerants. We then interpret the formation and key contents of the proposed PFAS law. Finally, this paper summarizes the views of different fields on this issue to provide discernment and reference values for the formulation of future refrigerant substitution programs.

Keywords refrigerant substitution; EU PFAS restriction; PFASs; HFOs; Kigali Amendment

为应对气候变化带来的全球性挑战,国际社会基于《联合国气候变化框架公约》已达成若干共识。HFCs(氢氟烃类)作为制冷空调领域的主流制冷剂,是该公约和《京都议定书》控制的物质。同时,随着《〈关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书〉基加利修正案》的达成,不同国家对于不同的 HFCs 限控义务进一步明确^[1]。我国作为全球最大的制冷剂生产和消费国,使用的制冷剂仍然以 HCFCs(氢氯氟烃类)和 HFCs 为主,由于《基加利修正案》已于 2021 年 9 月 15 日对我国正式生效,HCFCs 的淘汰和 HFCs 的削减成为了我国制冷空调领域最为关注的热点,同时

也与我国的“双碳”目标契合^[2]。在众多候选替代制冷剂中,HFOs(氢氟烯烃类)物质由于有较低的 GWP(全球变暖潜值,Global Warming Potential),与被替代物相似的物性,在大部分制冷空调产品中能实现 drop-in(直接充灌)替代,因此被寄予厚望。然而,2023 年 2 月欧盟出台的 PFAS 限制提案提出了包含对 HFOs 制冷剂的限制内容,引发了对 HFOs 制冷剂替代前景的担忧;若该限制案生效,则必将对既定的制冷剂替代路线带来严重冲击,并直接影响制冷空调行业未来对制冷剂的选用。为了更好地让我国制冷空调行业了解 PFAS 法规,并能从法规的形成和演

进了解其主旨,本文从多方面对 PFAS 限制建议案进行解读,希望对制冷空调行业在未来制冷剂替代方案的制定提供一定思辨意义和参考价值。

1 PFAS 法规的背景、形成与演进

自 1950 年起 PFAS(per-and polyfluoroalkyl substances,全氟烷基和多氟烷基化合物)在商业领域开始被广泛应用,至今几乎已被用于所有行业分支和许多消费品中。除了众所周知的类别,如纺织品浸润、电镀、消防,还包括土壤修复、人造皮草等行业。20 世纪 90 年代末,两种 PFASs(PFOA、PFOS)用于不粘锅涂层中可致癌的危害首先引起了公众对 PFASs 的关注,自此 PFASs 进入大众视野。而欧盟对 PFASs 的评估与管控也一直在进行,相继出台了《斯德哥尔摩公约》、POPs 法规、SVHC 清单、《CLP 条例》等,而此次提案的出台也是对于 PFASs 更严格的限制。

随着各领域对 PFASs 了解的不断深入,研究人员发现 PFASs 从制造、投入市场到使用的风险未得到有效控制,对人类健康和环境的潜在危害一直存在,应重视其带来的危害,并进一步开展对 PFASs 的控制工作。ECHA(European Chemicals Agency,欧洲

化学品局)于 2023 年 2 月 7 日公布了关于 PFASs 详细限制提案的建议,该提案由丹麦、德国、荷兰、挪威和瑞典 5 国起草,涉及了大约 10 000 种 PFASs,这也将是欧盟历史上最广泛的限制提案。

此前为控制含氟气体排放对环境造成的危害,按时完成欧洲在 2050 年达到气候中和的目标,欧盟出台 F-gas 法案并不断对其进行修改完善,从全球制冷剂发展进程来看,该法案对世界各国关于含氟气体的管控均具有一定参考意义。2023 年欧盟在对 F-gas 法案的进一步修订中提出了新法案的制定将参考 PFAS 限制案内容,并与其保持一致,这导致原来的替代方案将会进行颠覆性的调整,也意味着 PFAS 限制案的出台必将对制冷空调行业产生巨大影响。

在 2023 年 3 月份的会议上 PFAS 法案已通过 ECHA 两个委员会的审核,符合 REACH(registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals,关于化学品注册、评估、授权与限制法规)要求。下一步将开始对其进行科学评估,并从 3 月 22 日起开始进行为期 6 个月的各方意见咨询,其中包含 60 天的利益相关者咨询,预计最终提案将在 2026 或 2027 年生效,图 1 所示为有关 PFASs 限制提案的重要计划日期。

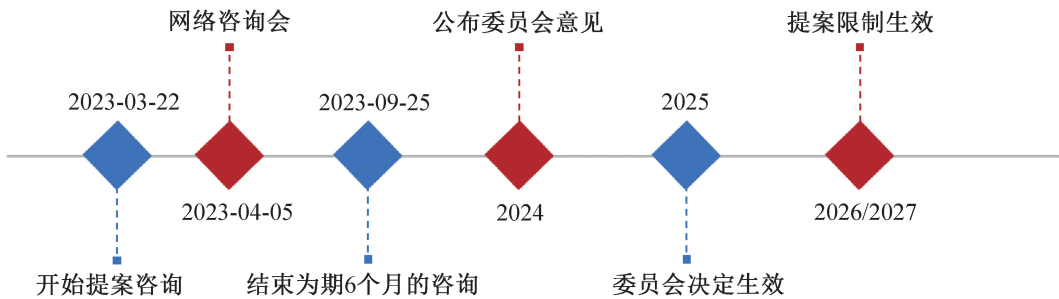


图 1 PFAS 提案重要计划时间节点

Fig.1 PFAS proposal important plan time point

2 PFAS 物质的环境影响

PFASs 被称为“永久性化学物质”,可广泛存在于自然环境中或富集于受 PFASs 污染地点生存的动植物体内。其危害主要表现在具有持久性或可降解为持久性物质留存于环境中,该种持久性已远超 REACH 法规定义的非常持久性标准。并可实现从源头传至全球范围,影响范围尤为广泛,主要在生产、使用和废弃阶段通过排放进入环境。

科学研究表明接触一定量的 PFASs 可影响儿童发育、降低人体免疫系统抵抗力、增加某些癌症患病风险^[3]。其进入人体后造成危害的情况大致可归为:1)毒性长期存在于血液中;2)与体内蛋白质相结

合影响某些器官,且由于其具有较长的半衰期故在体内有很强的积累潜能;3)攻击免疫系统造成各类指标失常。目前可通过检测人体血液中的 PFASs 含量估计人体内 PFASs 总含量。

PFASs 可直接或间接对人类健康产生影响,普通人群主要因接触到含有 PFASs 的消费品,如食品包装、装修材料等或食用被 PFASs 污染的土壤、水中产生的农副产品而受到间接影响。特殊作业人群,如化学品制造者更可能会因吸入 PFASs 而直接受到影响。但目前 PFASs 对人体健康的具体危害程度还没有确切的定论,相关研究仍在进行中。主要原因有以下三点:1)现有研究大部分是针对常见 PFASs 类别展开的,范围有限;2)PFASs 的类别会随时间推移而变

化,进而对人体产生的影响也会发生改变;3) 各类 PFASs 的化学结构不同,因此进入人体后对蛋白质亲和力和力差异很大,且在体内的累积程度也是因人而异的。

PFASs 是一个高度复杂的化学类别,至今为止对其的归纳仍不完全。OECD(Organisation for Economic Cooperation and Development, 经济合作与发展组织) 在 2021 年发布的报告中提供了关于其分组和命名的

详细内容^[4],图 2 根据该报告对 PFASs 分类进行了总结,大体上可分为 4 类,分别是多氟烷基化合物、全氟烷基化合物、PFAA 前体和其他类别,但这 4 个类别细分涉及物质过多,故本图仅给出了具有代表性的物质。其中需要解释的是 PFAA 前体指能在环境和生物群中转化和形成 PFAA 的物质,HFCs 和 HFOs 便属于 PFAA 前体。

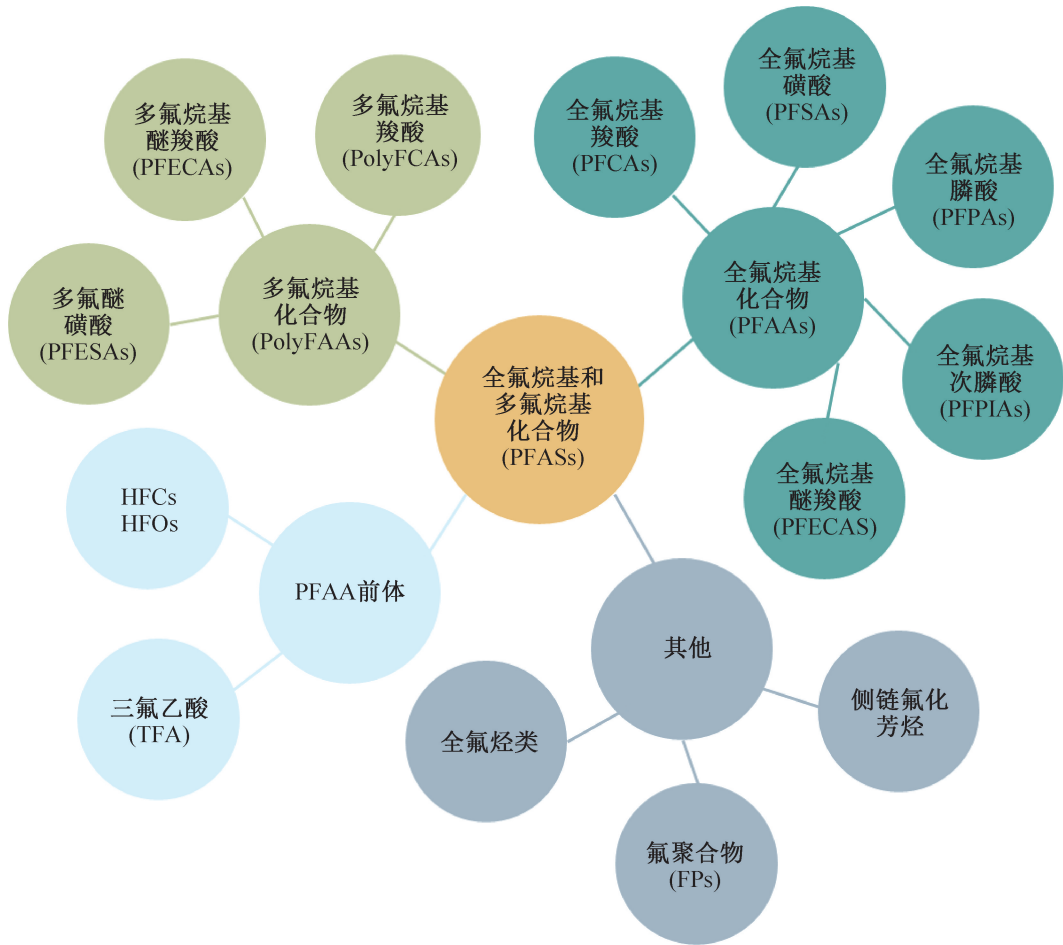


图 2 PFAS 主要分组

Fig.2 Main PFAS subgroups

PFAS 法案中对于 PFASs 的定义为:至少含有一个全氟化甲基(-CF3) 或亚甲基(-CF2-) 碳原子,且没有任何与 H、Cl、Br、I 原子相连的物质。需要注意的是,一些特定的 PFAS 亚群,被证实可在环境条件下可完全降解,没有持久存在环境中的危害,故被排除在限制范围之外。因此研究人员在判断本领域应用的物质是否属于 PFASs 时,不应仅因分子式符合 PFASs 有关定义便认为该物质应被限制,可参考 PFAS 法案所给出的未受限制物质示意图,并进一步分析其化学性质,通常以其本身或降解产物在环境中是否具有持久性为参考标准。

据估计,若不采取行动,未来 30 年在制造和

使用阶段就将有大约 440 万吨的 PFASs 最终进入环境,而废物处理阶段的排放由于不确定还没有包括在内,这将对人类健康和环境产生无法预料的影响^[5]。一旦 PFASs 出现在环境中,从地表水、地下水、土壤、沉积物和生物群中去除 PFASs 在技术上是极其困难的,即便可以实现,也将花费高昂成本。所以目前控制 PFASs 的最佳方法是从根本上采取手段,在源头上限制 PFASs 的产生和使用。

为有效控制 PFASs 物质的产生,欧盟此次公布的 PFAS 限制提案依据实际情况和操作难度给出了 RO1、RO2(Restriction Option1、Restriction Option2, 两

种限制方案),二者对比如表 1 所示。其中 RO1 为在提案正式生效后仅给出 18 个月过渡期,不外加减损年限,适用于绝大部分制冷剂应用场合;RO2 在 18 个

月过渡期的基础上,考虑了不同应用场景的替代可行性,额外给出 5 年或 12 年的减损时间,该方案仅适用于小部分特定用途。

表 1 RO1、RO2 对比详情
Tab.1 Comparison details of RO1 and RO2

限制选项	限制生效前的过渡期	减损期限
RO1:全面禁止	18 个月	无
RO2:用于特定用途的禁令	18 个月	过渡期结束后 5 年 过渡期结束后 12 年 无时间限制(限于特定用途)

3 含氟制冷剂与 PFASs 关系

在《基加利修正案》履约的背景下,当前制冷空调行业各领域围绕 HFCs 制冷剂削减开展全方位的替代工作,其中选用的替代制冷剂基本要求为 ODP (ozone depletion potential, 臭氧损耗潜值) 为零,低 GWP,且具有一定安全性的环境友好型制冷剂^[6]。表 2 参考了欧盟委员会给出的各行业 HFCs 制冷剂常用替代品内容^[7],总结出制冷空调行业各领域替代制冷剂的应用情况,并依据 PFAS 限制案划分了选用的替代制冷剂是否为 PFASs 物质。由表 2 可知,目前所选用的替代制冷剂主要为天然制冷剂、HFOs、HFO-HFC 混合制冷剂,但这些替代制冷剂大多因属于 PFAA 前体而被列入了 PFAS 限制案中。

相较于 HCFCs,低 GWP 的 HFCs、HFOs 制冷剂在保护臭氧层的基础上还考虑了减缓全球气候变暖问题,是一种较为合适的制冷剂替代路线。但此次出台的 PFAS 法案将其认定为可降解成 PFASs 的前体,强调了多数氟化制冷剂可能最终会降解为 PFAAs,如 PFAS、PFBA,并主要对形成 TFA (trifluoroacetic acid) 的情况提出了担忧。TFA 分子式为 CF₃COOH,属于 PFAA 前体是 PFASs 类别之一,具有强酸性,可与水或大多数有机溶质混溶。在众多可形成 TFA 的物质中,氟化气体所占比例最高,由于其可能只有一个氟化碳原子,故被 OECD 定义为超短链 PFAS。

HFCs、HFOs 制冷剂在大气中被氧化后降解成的关键中间产物有 CF₃CHO、CF₃COF、CF₃OH,这些中间产物可不同程度转化成 TFA 并最终将随雨雪沉积到不同地点。PFAS 报告附件 B 中给出了这几种关键中间产物最终降解成 TFA 的程度,具体情况如图 3 所示^[8]。这三种中间产物最终形成 TFA 的结果有很大不同,其中 CF₃OH 最终会产生 CO₂ 和 HF,但不会形成 TFA,CF₃CHO 主要以三种途径转化成 TFA,其

转化程度最高可达 10%,而 CF₃COF 将 100%转化成 TFA,后续应重点关注含有此种中间产物的制冷剂。

以典型制冷剂 R134a 为例,其降解产物最终转化为 TFA 的路径如图 4 所示^[9]。R134a 首先与对流层中的 OH 反应降解成 CF₃CHFO,随后空气中形成的 CF₃C(O)F 在云层中水解为 CF₃C(O)OH 和 HF,此时形成的 TFA 为气态,最终通过雨雪冲刷或沉积而离开大气,并可能聚集在海洋、湖泊等地。

为针对 PFAS 提案限制范围内的每种含氟气体制定最合适的监管风险管理措施,EFCTC (European Fluorocarbons Technical Committee,欧洲含氟化合物技术委员会) 选择了 8 种属于 PFASs 管控范围内的含氟制冷剂进行监管管理选项分析^[10]。这 8 种含氟制冷剂具体信息及 TFA 产量如表 3 所示,表中列出的部分制冷剂最终 TFA 产量无准确数值,但能够确定的是该部分制冷剂最终 TFA 产量是极低的。由表 3 可知,EFCTC 此次选择的这 8 种制冷剂的组合几乎覆盖了当前制冷空调行业主要替代制冷剂,但不同制冷剂最终转化成 TFA 的量存在很大差异,这也启示我们未来对于不同制冷剂应制定不同的处理方案。

研究表明当前 TFA 对人体健康的影响主要是高浓度的 TFA 将影响实验动物的肝脏、肾脏及对后代造成体重减轻、畸形等不良影响。考虑到 HFCs、HFOs 制冷剂形成 TFA 后所造成的潜在危害,或将对人类生存环境造成其他影响。依据目前制冷剂替代路线来看,随着大气寿命较长的 HFCs 被产生高 TFA、大气寿命较短的 HFOs 取代,预计未来一段时间内大气中 TFA 的产量将增多。由于 HFOs 寿命较短,所以降解的 TFA 将沉积在更接近排放的地点,故未来在对制冷剂降解所产生的 TFA 进行浓度监测时可重点关注排放地。据统计,截至 2022 年中国地下水中的 TFA 含量增长了 17 倍,加拿大北极冰层中增长了 10 倍,而北极地区 TFA 含量增长 10 倍是在没有直接

表 2 当前制冷空调行业各领域主要替代制冷剂
Tab.2 Current main alternative refrigerant in various fields of refrigeration and air conditioning industry

领域	替代制冷剂类别	替代制冷剂	GWP ₁₀₀	安全等级	被替代制冷剂	替代制冷剂是否为 PFAS 法案限制物质
商用制冷	天然制冷剂	R290	3	A3	R134a、R404A、 R407A	否
		R717(NH ₃)	—	B2L		否
		R744(CO ₂)	1	A1		否
	HFC、HFO 混合制冷剂	R448A	1 273	A1	R404A	是
		R449A	1 282	A1		是
		R452A	1 945	A1		是
		R454C	146	A2L		是
工业制冷	天然制冷剂	R513A	573	A1	R134a	是
		R717(NH ₃)	—	B2L	R134a、R404A、 R407A	否
		R744(CO ₂)	1	A1		否
	HFC、HFO 混合制冷剂	R1270	2	A3		否
		R449A	1 282	A1	R404A	是
		R450A	547	A1	R134a	是
		R513A	573	A1		是
家用空调	HFOs	R1233zd	1	A1	R134a、R404A	是
		R1234ze	1	A2L		是
	天然制冷剂	R290	3	A3		否
	HFCs	R32	677	A2L		否
冷水机组	天然制冷剂	R1234yf	1	A2L	R407A、R410A	是
		R1234ze	1	A2L		是
		R290	3	A3	R410A、R134a、 R407C	否
		R744(CO ₂)	1	A1		否
	HFC、HFO 混合制冷剂	R452B	676	A2L	R410A	是
		R454B	467	A2L		是
		R513A	573	A1	R134a	是
		R515B	299	A1		是
		R514A	2	B1	R123	是
		R448A	1 273	A1	R22	是
	HFCs	R32	677	A2L	R410A、R134a	否
	HFOs	R1234ze	1	A2L	R410A、R134a	是
		R1233zd	1	A1		是
车用移动 空调	天然制冷剂	R744(CO ₂)	1	A1	R134a	否
	HFC、HFO 混合制冷剂	R457C	72	A2L	R410A、R134a	是
	HFOs	R474A	2	A2L	R410A、R134a	是
		R1234yf	1	A2L		是

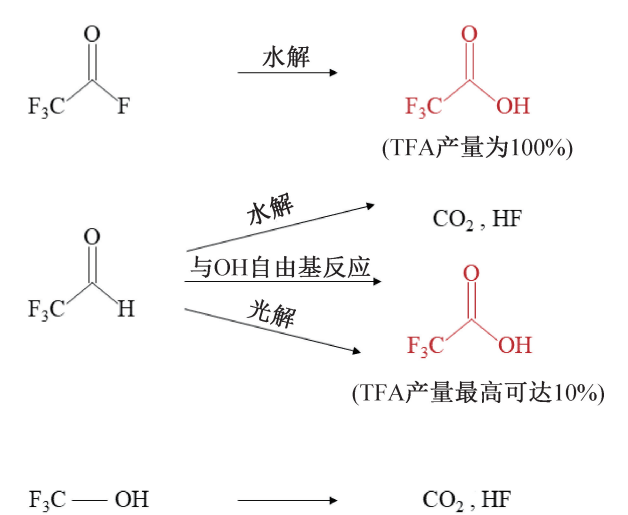


图 3 氟化气体关键中间产物转化为 TFA 途径
Fig.3 Route of fluorinated gases key intermediates product to TFA



表 3 8 种含氟制冷剂信息
Tab.3 Information on 8 types of fluorinated refrigerants

制冷剂名称	结构式	TFA 产量
R125	CHF_2CF_3	极低
R134a	CH_2FCF_3	21%
R143a	CH_3CF_3	极低
R227ea	$\text{CF}_3\text{CHFCF}_3$	100%
R1234yf	$\text{CF}_3\text{CF}=\text{CH}_2$	100%
R1234ze	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CFH}$	2%
R1336mzz	$\text{CF}_3\text{CH}=\text{CHCF}_3$	最大理论值<4%
R1233zd	$\text{CHCl}=\text{CHCF}_3$	最大理论值 2%

使用 TFA 的情况下发生的^[11]。接下来对 TFA 浓度的检测应注意人口密集区域和偏远海洋地区,这也印证了 TFA 或可从源头传至世界各地的观点。

该法案规定了大部分制冷使用场合均在 RO1 类限制方案中,仅对小部分特定用途的制冷剂给予了 RO2 类限制方案或豁免,具体应用情况如表 4 所示。若该法案生效,则大部分含 HFOs 的替代制冷剂的使用会受到限制,这将对正在进行的制冷剂替代路线带来严重冲击,主要体现在以下几方面:1)部分针对替代制冷剂的新技术或将不再适用;2)由于制冷剂使用受限而产生高昂转轨费用;3)对未来技术研发和政策制定提出了新的挑战。

表 4 RO2 类限制方案下的制冷剂应用场合
Tab.4 Refrigerant applications under RO2 restriction scheme

序号	用途	建议减损时间/年
1	-50 ℃ 以下低温制冷所用制冷剂	5
2	实验室测试和测量设备中的制冷剂	12
3	冷冻离心机(特指用于医学实验)	12
4	在提案生效 18 个月后,对市场现存的空调设备进行维护和补充制冷剂时,还没有 drop-in 替代的设备	12
5	国家安全标准和建筑规范禁止使用替代品的建筑物中空调设备的制冷剂	无限制
6	传统内燃机车辆(特指使用机械压缩机)移动空调系统中的制冷剂	5 (军用车辆为 12 年)
7	运输制冷中使用的制冷剂(船舶应用除外)	5

值得注意的是,在该 PFAS 限制案中逃逸的制冷剂除天然制冷剂外,还有 R22、R32、R152a、R1132a、R1132(E),这几种制冷剂的安全性能和环保性能参数如表 5 所示,其中 R32 作为 R410A 的中长期替代

表 5 几种逃逸制冷剂安全性能和环保性能参数
Tab.5 Safety performance and environmental performance parameters of refrigerants falling outside the PFAS

参数	R22	R32	R152a	R1132a	R1132(E)
结构式	CHClF_2	CH_2F_2	CHF_2CH_3	$\text{CH}_2=\text{CF}_2$	$\text{E-CFHC}_2\text{FH}$
ODP	0.055	0	0	0	0
GWP ₁₀₀ (AR5)	1 760	677	138	1	1
安全等级	A1	A2L	A2	A2	B2
可替代制冷剂		R410A	R134a	R23/R508A	R404A/R507A

物在很多领域已广泛应用,R152a 曾被作为 R134a 的替代候选制冷剂;而 R1132a 主要作为 PVDF 含氟聚合物制造的成分被大量生产^[12],且由于其标准沸点较低,目前有分析其作为 LNG 冷能发电的工质的潜力;R1132(E)通常与其他物质混合,有望在低温制冷和低温热泵应用领域作为候选替代制冷剂(如混合制冷剂 R474A)。在 PFAS 法案的限制下,未来在探索制冷剂替代方向时可多加关注这几种制冷剂的使用。

4 各方对 PFAS 限制制冷剂的观点

2021 年 10 月的全球先进气候论坛中提到了有关 TFA 的环境沉积问题,研究表明预计至 2040 年 TFA 的排放量不会对人类和生态环境造成影响,但目前对 TFA 浓度及其空间分布的认知具有重大不确定性^[13]。该项研究代表了制冷剂生产商(如:科慕化学、霍尼韦尔、阿科玛等)及部分设备制造商的观点。

许多制冷企业也认为该法案不应影响行业已制定的制冷剂替代路线,因为到目前为止还没有任何已经生效的限制文案。但应进一步探索制冷剂与 PFASs 之间的关系,提高制冷剂的回收比例,提升销毁技术能效和经济性,并对制冷剂的大气降解产物保持密切监测。同时应积极推动天然制冷剂作为替代制冷剂可应用范围的问题。

EIA(Energy Information Administration,英国环境调查局)气候负责人认为,随着人们越来越重视 PFASs 对人类健康和环境的潜在影响,将促使制冷空调行业尽快脱离使用含氟制冷剂并投资于可持续的环境友好型天然制冷剂^[14]。

EPA(Environmental Protection Agency,美国环境保护署)也很早就关注到了 PFAS 问题,并于 2021 年 10 月围绕 5 个原则制定了 PFAS 战略路线图,对 PFAS 的研究和管控设立了四年计划,5 个原则为:1)考虑 PFAS 的全生命周期影响;2)探究问题产生的本质原因;3)对造成污染的企业或个人进行追责;4)确保决策具有科学依据;5)优先保护弱势群体^[15]。重点关注的是含有刻意添加 PFAS 的儿童用品、化妆品、清洁产品、地毯及炊具等,并通过研究分析和收集数据,增进对 PFAS 暴露和毒性、人类健康和生态影响的了解。EPA 的目标是:找到最有效的干预方法、主动减少 PFASs 对环境和人体的危害,最大化补救 PFASs 已产生的不良影响。但由于缺乏全面的联邦立法,仅缅因州、明尼苏达州、加利福尼亚州、科罗拉多州、罗得岛州和佛蒙特州制定了相应的 PFAS 法规,然而禁令对象主要是针对 PFOA、PFOS

这两种有害物质,当前都不涉及 HFCs、HFOs 制冷剂产品。因此,美国对欧盟 PFAS 限制提案的态度,还有待观察。

5 结语

当前欧洲出台的 PFAS 限制建议案提出了对含氟制冷剂大气降解产物最终可能产生 TFA,进而造成其他潜在危害的担忧。因此将制冷空调行业大部分预设的 HFOs 替代制冷剂列入了限制范围中,这将对制冷空调行业未来的发展带来巨大冲击,引起了行业对此事件的广泛关注。

在 F-gas 法规和 PFAS 法案的双重限制下,天然制冷剂再一次成为关注的焦点,未来可加强对其的开发与应用。但与此同时也应清楚地认识到天然制冷剂并非完美的替代制冷剂,存在或热力学性能差导致间接碳排放量高、或安全性较差或循环压力高的不足。而且现有的技术也不能实现天然制冷剂对所有制冷空调应用领域的全覆盖,即便之后加强对相应技术的投入,也必将产生高昂的切换转轨费用,增加企业可能面临的风险,所以未来对天然制冷剂的使用也应理性对待。

值得注意的是,除天然制冷剂外还有几种制冷剂未受到 PFAS 法案的限制。对于应用广泛的 R32 应适当延长使用寿命,扩大应用范围,以减少加速替代不确定性因素带来的风险。对于 R152a 虽然其热物性与 R134a 接近且 GWP 也小于 150,但安全等级为 A2 级,因此应用中受到限制,一直是“叫好不叫座”;通过提升行业能力和用户经验,以及开发新的安全技术和流程来应对,就可以让其“重焕活力”。而对于 R1132a、R1132(E)这类既满足 F-gas 法案又不受 PFAS 法案限制的制冷剂,也需要重点关注,因为可持续的解决方案符合行业发展的需求。

我们也应持续跟踪国际前沿信息,采取合理的应对措施,全局考虑问题。目前公布的 PFAS 法案仅笼统地给出了两种限制方案,但因 PFASs 涉及产品类别过多,故各行业实施起来都将有很大的困难。因此,未来我国制冷空调行业在考虑制冷剂的使用问题上,还应重点关注各个制冷剂大气降解产物转化成 TFA 的情况,并根据不同制冷剂最终 TFA 产量对制冷剂进行细致划分,给出详尽的梯度化限制方案,不能“一刀切”。这样的限制方案实施起来或将更为现实,并能减小对行业的冲击。

在新的形势下,对于 PFAS 法案所带来的影响也不必过于焦虑和紧张,按欧盟预计时间线来看,距离 PFAS 法案正式生效还有至少 3 年的时间,而法案生

效后还会有一段时间的过渡期,这也留给了行业一定的缓冲时间。全行业可充分利用窗口期协同合作探究未来发展路线,需要注意还应以当前制冷剂替代路线为主线,同时加强对未被 PFAS 法案限制的制冷剂和产生 TFA 浓度较低的制冷剂的研究与使用,并积极参与 ECHA 组织的反馈工作。

解决制冷剂的替代问题是一项需要长期探索的任务,虽然 PFAS 法案的出台可能使制冷空调行业制冷剂替代任务变得更加艰巨,但我们应保持清醒理智的头脑,化风险为机遇,切忌盲目跟风。政府和行业各界应积极推进我国制冷剂替代工作,根据国际最新动态及时调整我国制冷剂替代路线的发展方向,实现中国制冷空调行业的创新和突破。

参考文献

[1] 史琳, 安青松. 基加利修正案生效后替代制冷剂的选择与对策思考[J]. 制冷与空调(北京), 2019, 19(9): 50-58. (SHI Lin, AN Qingsong. Low GWP refrigerants options and countermeasures discussion after the entry into force of Kigali Amendment[J]. Refrigeration and Air-conditioning, 2019, 19(9): 50-58.).

[2] 中华人民共和国生态环境部. 一图读懂《〈关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书〉基加利修正案》[N/OL]. (2021-06-21)[2023-06-09]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/dqjhbjh/xhycwzhjgl/202106/t20210621_841063.shtm. (Ministry of Ecology and Environment of the People's Republic of China. One picture to read Kigali Amendment to Montreal Protocol on substances that deplete the Ozone Layer[N/OL]. (2021-06-21)[2023-06-09]. https://www.mee.gov.cn/ywgz/dqjhbjh/xhycwzhjgl/202106/t20210621_841063.shtm.).

[3] ATSDR. What are the health effects of PFAS? [EB/OL]. (2022-11-01) [2023-06-09]. <https://www.atsdr.cdc.gov/pfas/health-effects/index.html>.

[4] OECD. Reconciling terminology of the universe of per-and polyfluoroalkyl substances; recommendations and practical guidance[EB/OL]. (2021-07-09) [2023-06-09]. [https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO\(2021\)25/en/pdf](https://one.oecd.org/document/ENV/CBC/MONO(2021)25/en/pdf).

[5] ECHA. ECHA publishes PFAS restriction proposal[EB/OL]. (2023-02-07) [2023-05-19]. <https://echa.europa.eu/da/-/echa-publishes-pfas-restriction-proposal>.

[6] 朱明善, 王鑫. 制冷剂的过去、现状和未来[J]. 制冷学报, 2002, 23(1): 14-20. (ZHU Mingshan, WANG Xin. Past, present and future of refrigerants[J]. Refrigeration Journal, 2002, 23(1): 14-20.).

[7] European Commission. Climate-friendly alternatives to HF-

Cs[EB/OL]. [2023-06-09]. https://climate.ec.europa.eu/eu-action/fluorinated-greenhouse-gases/climate-friendly-alternatives-hfcs_en.

[8] ECHA. PFAS restriction report Annex B [EB/OL]. (2023-02-07) [2023-06-09]. <https://echa.europa.eu/documents/10162/bc038c71-da3e-91a8-68c1-f52f8f0974dd>.

[9] KOTAMARTHI V R, RODRIGUEZ J M, KO M K W, et al. Trifluoroacetic acid from degradation of HCFCs and HFCs: a three-dimensional modeling study[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 1998, 103 (D5): 5747-5758.

[10] European Fluorocarbons Technical Committee. All you need to know about EFCTC's Regulatory Management Option Analysis (RMOA) on eight F-gases falling under the scope of PFAS[EB/OL]. [2023-06-09]. <https://www.fluorocarbons.org/efctc-ricardo-rmoa-on-f-gas/>.

[11] ZHAI Zihan, WU Jing, HU Xia, et al. A 17-fold increase of trifluoroacetic acid in landscape waters of Beijing, China during the last decade [J]. Chemosphere, 2015, 129: 110-117.

[12] TOMASSETTI S, DI NICOLA G. Saturated pressure and vapor-phase pvT measurements of 1, 1 - difluoroethene (R1132a) [J]. Fluid Phase Equilibria, 2021, 533: 112939.

[13] DAVID L M, BARTH M, HÖGLUND-ISAKSSON L, et al. Trifluoroacetic acid deposition from emissions of HFO-1234yf in India, China, and the Middle East[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2021(21):14833-14849.

[14] MICHAEL G. U. K. cites toxicity concern in call for investigation of refrigerant byproduct TFA[EB/OL]. (2023-04-05) [2023-06-09]. <https://r744.com/u-k-cites-toxicity-concern-in-call-for-investigation-of-refrigerant-byproduct-tfa/>.

[15] EPA. PFAS strategic roadmap: EPA's commitments to action 2021-2024[EB/OL]. (2023-04-24) [2023-06-09]. <https://www.epa.gov/pfas/pfas-strategic-roadmap-epas-commitments-action-2021-2024>.

通信作者简介
安青松,男,副教授,天津大学机械工程学院,18622254798, E-mail: anqingsong@tju.edu.cn. 研究方向:新型低 GWP 环保制冷工质、制冷与热泵。

About the corresponding author
An Qingsong, male, associate professor, School of Mechanical Engineering, Tianjin University, 86-18622254798, E-mail: anqingsong@tju.edu.cn. Research fields: low GWP refrigerant, heat pumps and refrigeration systems.